

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-249278

(43)Date of publication of application : 05.09.2003

(51)Int.Cl.

H01M 14/00  
H01L 31/04

(21)Application number : 2002-048794

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.02.2002

(72)Inventor : WATANABE TETSUYA

**(54) SEMICONDUCTOR FINE PARTICLE, PHOTOELECTRIC SENSING ELEMENT, AND PHOTOELECTRIC CELL****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide dye adsorbing semiconductor fine particles which can be used to obtain a photoelectric sensing element which shows outstanding conversion efficiency, the photoelectric sensing element and a photoelectric cell using the semiconductor fine particles.

**SOLUTION:** They are the dye adsorbing semiconductor fine particles to which the coloring matter is adsorbed under existence of an anion nature compound which has a sulfoneimido group, an electrode which has the dye adsorbing semiconductor fine particles, the photoelectric sensing element containing a charge transport layer and an opposite electrode, charge, and the photoelectric cell containing the photoelectric sensing element concerned.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-249278

(P2003-249278A)

(43) 公開日 平成15年9月5日(2003.9.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマート\*(参考)

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2002-48794(P2002-48794)

(22) 出願日 平成14年2月25日(2002.2.25)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 渡辺 哲也

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100080012

弁理士 高石 橘馬

Fターム(参考) 5F051 AA14 BA18 FA02 FA07 GA03

5H032 AA06 AS06 AS16 AS19 EE02

EE16

(54) 【発明の名称】 半導体微粒子、光電変換素子及び光電池

(57) 【要約】

【課題】 優れた変換効率を示す光電変換素子を得るために使用できる色素吸着半導体微粒子、並びにこの半導体微粒子を用いた光電変換素子及び光電池を提供する。

【解決手段】 スルホンイミド基を有するアニオン性化合物の存在下で色素を吸着させたことを特徴とする色素吸着半導体微粒子、この色素吸着半導体微粒子を担持した電極、電荷輸送層及び対極を含む光電変換素子、並びに当該光電変換素子を含む光電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スルホンイミド基を有するアニオン性化合物の存在下で半導体微粒子に色素を吸着させることを特徴とする色素吸着半導体微粒子の製造方法。

【請求項 2】 スルホンイミド基を有するアニオン性化合物の存在下で色素を吸着させたことを特徴とする色素吸着半導体微粒子。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の色素吸着半導体微粒子を担持した電極、電荷輸送層及び対極を含むことを特徴とする光電変換素子。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の光電変換素子を含むことを特徴とする光電池。

## 【発明の詳細な説明】

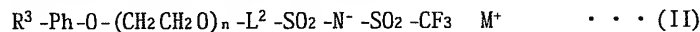
## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、色素を吸着させた半導体微粒子、この半導体微粒子を含む光電変換素子、及びかかる光電変換素子を用いた光電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 光電変換素子は各種光センサー、複写機、光発電装置等に用いられている。光電変換素子には金属を用いたもの、半導体を用いたもの、有機顔料や色素を用いたもの、これらを組み合わせて用いたもの等があり、様々な方式が実用化されている。

【0003】 米国特許 4927721 号、同 4684537 号、同 5084365 号、同 5350644 号、同 5463057 号、同 5525440 号、W098/50393 号、特開平 7-249790 号及び特表平 10-504521 号には、色素によって増感した半導体微粒子を用いた光電変換素子（以下、「色素増感光電変換素子」とも称す）並びにこれを作製するための材料及び製造技術が開示されている。色素増感光電変換素子の利点は、二酸化チタン等の安価な酸化物半導体を高純度に精製することなく用いることができるため比較的安価に製造できる点にある。しかしながら、このような光電変換素子は変換効率が必ずしも十分に高いとは限らず、なお一層の変換効率向上が望まれている。変換効率の低下の原因としては半導体層上での色素の凝集が挙げられる。電子注入の際の



（ただし、 $R^3$  は直鎖又は分岐のアルキル基を表し、 $Ph$  はフェニレン基を表し、 $n$  は 0 ～ 50 の整数を表し、 $L^2$  は単結合、置換又は無置換のアルキレン基、或いは置換又は無置換のアルキレンオキシ基を表し、 $M^+$  はカチオンを表す。）で表されるオキシアルキレン系イミド化合物である。一般式 (I) 及び (II) 中、 $L^1$  は置換又は無置換のアルキレン基、 $-O-$ 、或いはこれらの組み合わせからなる 2 価連結基であるのが好ましく、 $M^+$  はアルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンであるのが好ましい。

【0009】 上記色素は好ましくは金属錯体色素、フタロシアニン系色素、ポルフィリン系色素及びポリメチン色素からなる群から選ばれ、より好ましくは金属錯体色

素である。また、半導体微粒子は  $TiO_2$ 、 $TiSrO_3$ 、 $ZnO$ 、 $WO_3$ 、 $Nb_2O_5$  及び  $SnO_2$  からなる群から選ばれる 1 種又は複数種の金属酸化物からなることが好ましい。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、優れた変換効率を示す光電変換素子を得るために使用できる色素吸着半導体微粒子、並びにこの半導体微粒子を用いた光電変換素子及び光電池を提供することである。

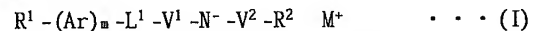
## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、半導体微粒子に色素を吸着させる際に特定のアニオン性化合物を共存させることによって、色素凝集を抑制することができることを発見し、本発明に想到した。

【0006】 即ち、本発明の色素吸着半導体微粒子の製造方法は、スルホンイミド基を有するアニオン性化合物の存在下で半導体微粒子に色素を吸着させることを特徴とする。本発明の色素吸着半導体微粒子は当該方法によって得られる。

【0007】 上記スルホンイミド基は  $-V^1-NH-V^2-$  で表されるのが好ましい。ただし、 $V^1$  及び  $V^2$  はそれぞれ  $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$  及び  $-PO_2-$  のいずれかを表し、 $V^1$  及び  $V^2$  のうち少なくとも一方は  $-SO_2-$  である。

【0008】 上記アニオン性化合物は好ましくは下記一般式 (I) :



（ただし、 $R^1$  は水素原子又は置換基を表し、 $Ar$  は置換又は無置換のアリーレン基を表し、 $m$  は 1 又は 2 であり、 $L^1$  は単結合又は 2 価連結基を表し、 $V^1$  及び  $V^2$  はそれぞれ  $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$  及び  $-PO_2-$  のいずれかを表し、 $V^1$  及び  $V^2$  のうち少なくとも一方は  $-SO_2-$  であり、 $R^2$  は置換又は無置換のアルキル基を表し、 $M^+$  はカチオンを表す。）で表され、より好ましくは下記一般式 (II) :



素である。また、半導体微粒子は  $TiO_2$ 、 $TiSrO_3$ 、 $ZnO$ 、 $WO_3$ 、 $Nb_2O_5$  及び  $SnO_2$  からなる群から選ばれる 1 種又は複数種の金属酸化物からなることが好ましい。

【0010】 本発明の光電変換素子は、上記本発明の色素吸着半導体微粒子を担持した電極、電荷輸送層及び対極を含むことを特徴とする。また、本発明の光電池は当該光電変換素子を含む。電荷輸送層は溶融塩電解質を含むことが好ましく、イミダゾリウム塩を主体とし揮発性成分を含まない室温溶融塩電解質組成物からなることが特に好ましい。

## 【0011】

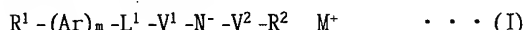
【発明の実施の形態】 [1] 色素吸着半導体微粒子

本発明の色素吸着半導体微粒子は、スルホンイミド基を有するアニオン性化合物の存在下で半導体微粒子に色素を吸着させて得られる。この色素吸着半導体微粒子は光電変換素子の感光層に好適に利用できる。

【0012】(A)スルホンイミド基を有するアニオン性化合物

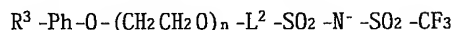
上記スルホンイミド基は $-V^1-NH-V^2-$ で表されるのが好ましい。ただし、 $V^1$ 及び $V^2$ はそれぞれ $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 及び $-PO_2-$ のいずれかを表し、 $V^1$ 及び $V^2$ のうち少なくとも一方は $-SO_2-$ である。

【0013】上記アニオン性化合物は好ましくは下記一般式(I)で表される。



【0014】一般式(I)中、 $R^1$ は水素原子又は置換基を表し、該置換基の例としてはハロゲン原子(F、Cl、Br、I等)、シアノ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基(エトキシカルボニルオキシ基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基(ジエチルホスホニル基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基(N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基(フェニル基、トルイル基等)、複素環基(ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等)、アルケニル基(ビニル基、1-プロペニル基等)等が挙げられる。 $R^1$ は好ましくは炭素数1~20の直鎖又は分岐のアルキル基又はアルコキシ基である。

【0015】一般式(I)中、Arは置換又は無置換のアリーレン基を表す。アリーレン基の炭素原子数は好ましくは6~20であり、その例としてはフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。Arが有する置換基の例としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I等)、シアノ基、ヒド



【0021】一般式(II)中、 $R^3$ は直鎖又は分岐のアルキル基を表す。このアルキル基の炭素原子数は好ましくは1~20である。Phはフェニレン基を表し、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基及び1,4-フェニレン基のいずれであってもよいが、好ましくは1,4-フェニレン基である。このフェニレン基は置換基を有していてもよく、該置換基の例としては上記Arが有する置換基の例と同様のものが挙げられる。 $n$ は0~50の整数を表し、好ましく

ロキシル基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基(エトキシカルボニルオキシ基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基(ジエチルホスホニル基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基(N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基(フェニル基、トルイル基等)、複素環基(ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等)、アルケニル基(ビニル基、1-プロペニル基等)等が挙げられる。Arは好ましくはフェニレン基である。また、Arの数を示す $m$ は1又は2である。

【0016】一般式(I)中、 $L^1$ は単結合又は2価連結基を表す。 $L^1$ は置換又は無置換のアルキレン基、 $-O-$ 、或いはこれらの組み合わせからなる2価連結基であるのが好ましく、アルキレン基と $-O-$ の組み合わせからなる2価連結基であるのが特に好ましい。

【0017】一般式(I)中、 $V^1$ 及び $V^2$ はそれぞれ $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 及び $-PO_2-$ のいずれかを表し、 $V^1$ 及び $V^2$ のうち少なくとも一方は $-SO_2-$ である。 $V^1$ 及び $V^2$ が共に $-SO_2-$ であることが特に好ましい。

【0018】一般式(I)中、 $R^2$ は置換又は無置換のアルキル基を表す。アルキル基は直鎖状であっても分岐状であってもよく、その炭素原子数は好ましくは1~20である。

【0019】一般式(I)中、 $M^+$ はカチオンを表す。 $M^+$ はアルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンであるのが好ましく、アルカリ金属イオンの中でもNaイオン及びLiイオンが特に好ましい。

【0020】上記アニオン性化合物は、より好ましくは下記一般式(II)で表されるアルキルフェノールのオキシエチレン系スルホン酸誘導体である。



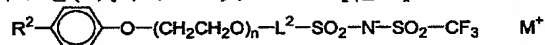
は1~30の整数であり、より好ましくは1~20の整数である。 $L^2$ は単結合、置換又は無置換のアルキレン基、或いは置換又は無置換のアルキレンオキシ基を表し、好ましくは単結合、炭素原子数1~10のアルキレン基又は炭素原子数1~10のアルキレンオキシ基であり、より好ましくは単結合、炭素原子数1~6のアルキレン基又は炭素原子数1~6のアルキレンオキシ基である。 $M^+$ は上記一般式(I)中の $M^+$ と同義である。

【0022】本発明で用いるスルホンイミド基を有するアニオン性化合物は、一般的なスルホンイミド化合物の合成法で合成でき、例えば、Chemische Berichte, 第75巻, 532~536頁 (1942年)等に記載の合成法に倣って合成したスルホンイミド化合物のプロトンを、対イオンの共

役塩基で解離させて合成できる。本発明において好ましく使用できるスルホンイミド基を有するアニオン性化合物の具体例を以下に示す。

【0023】

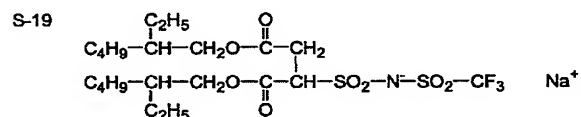
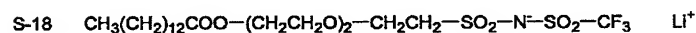
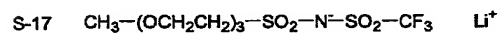
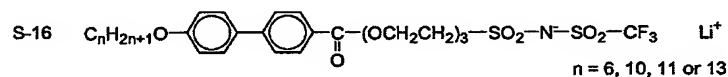
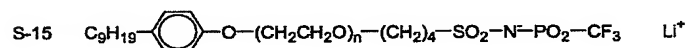
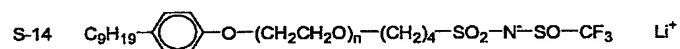
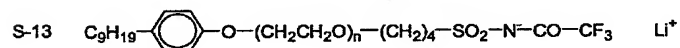
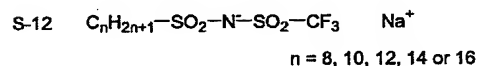
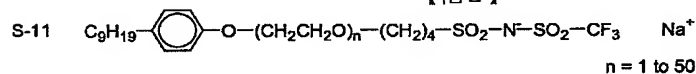
【化1】



	R <sup>2</sup>	n	L <sup>2</sup>	M <sup>+</sup>
S-1	<i>t</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	1	—	Na <sup>+</sup>
S-2	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	1	—	Li <sup>+</sup>
S-3	<i>t</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
S-4	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	2	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Li <sup>+</sup>
S-5	<i>t</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	Li <sup>+</sup>
S-6	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	3	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	Na <sup>+</sup>
S-7	<i>t</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	K <sup>+</sup>
S-8	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	3	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
S-9	<i>t</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	10	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Li <sup>+</sup>
S-10	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	16	CH <sub>2</sub> O	Li <sup>+</sup>

【0024】

【化2】



【0025】(B)半導体微粒子  
半導体微粒子に用いる半導体は、単体半導体（シリコン、ゲルマニウム等）、III-V族系化合物半導体、金属

カルコゲナイド（酸化物、硫化物、セレン化物等）、ペロブスカイト構造を有する化合物（チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタ

ン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等)等であってよい。

【0026】金属カルコゲナイドの例としては、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ又はタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン又はビスマスの硫化物、カドミウム又は鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体の例としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウム-ヒ素又は銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。

【0027】本発明で用いる半導体は、好ましくはSi、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CdS、ZnS、PbS、Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、CdSe、CdTe、GaP、InP、GaAs、CuInS<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>、TiSrO<sub>3</sub>又はこれらの組み合わせであり、より好ましくはTiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CdS、PbS、CdSe、InP、GaAs、CuInS<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>、TiSrO<sub>3</sub>又はこれらの組み合わせであり、特に好ましくはTiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiSrO<sub>3</sub>又はこれらの組み合わせであり、最も好ましくはTiO<sub>2</sub>である。TiO<sub>2</sub>の結晶形として、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型等が知られている。本発明で用いるTiO<sub>2</sub>はこれらのいずれの結晶形を有していてもよい。

【0028】本発明に用いる半導体は単結晶でも多結晶でもよいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の観点からは多結晶が有利であり、多結晶の形態で用いられる場合、半導体微粒子からなる多孔質膜を形成することが特に好ましい。また、本発明で使用する半導体はアモルファス部分を含んでいてもよい。

【0029】半導体微粒子の粒径は一般にnm~μmのオーダーであるが、投影面積を円に近似したときの直径から求めた一次粒子の平均粒径は好ましくは5~200nm、より好ましくは8~100nmである。また、分散液中の半導体微粒子(二次粒子)の平均粒径は好ましくは0.01~100μmである。

【0030】粒径分布の異なる2種類以上の半導体微粒子を混合して用いてもよく、この場合、小さい粒子の平均粒径は好ましくは5~50nmであり、大きい粒子の平均粒径は好ましくは100~600nmである。小さい粒子は色素が吸着する表面の面積を増やす効果を有し、大きい粒子は入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる効果を有する。混合比率(質量比)は小さい粒子が50~99%且つ大きい粒子が1~50%であるのが好ましく、小さい粒子が70~95%且つ大きい粒子が5~30%であるのがより好ましい。

【0031】半導体微粒子の作製法としては、作花済夫の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社(1998年)、技術情報協会の「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」(1995年)等に記載のゾルーゲル法、杉本忠夫の

「新合成法ゾルーゲル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」、まてりあ、第35巻、第9号、1012~1018頁(1996年)等に記載のゾルーゲル法、清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版(1997年)に記載の硫酸法及び塩素法、Degussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法等が好ましく使用できる。

【0032】半導体微粒子として酸化チタン微粒子を用いる場合、Barbeらのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻、第12号、3157~3171頁(1997年)、Burnsideらのケミストリー・オブ・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419~2425頁等に記載のゾルーゲル法が特に好ましく使用できる。

#### 【0033】(C)半導体微粒子層

光電変換素子の導電性支持体等の上に上記半導体微粒子からなる半導体微粒子層を形成する際には、半導体微粒子を含有する分散液又はコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法を用いるのが一般的である。光電変換素子の量産化、半導体微粒子を含有する分散液又はコロイド溶液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮すると、湿式の製膜方法を用いるのが比較的望ましい。湿式の製膜方法としては塗布法及び印刷法が代表的である。

【0034】半導体微粒子の分散液を作製する方法の例としては、前述のゾルーゲル法等で調製した分散液又はコロイド溶液をそのまま用いる方法、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法等が挙げられる。

【0035】半導体微粒子の分散液に用いる分散媒は、水又は各種有機溶媒(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等)であってよい。分散する際に必要に応じてポリエチレングリコールのようなポリマー、界面活性剤、酸、キレート剤等を分散助剤として用いてもよい。ポリエチレングリコールの分子量を変えることで、分散液の粘度が調節でき、また剥がれにくい半導体微粒子層を形成することができるので、ポリエチレングリコールを添加することは好ましい。

【0036】好ましい塗布方法の例としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法等、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分にできるものとして特公昭58-4589号に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が挙げられる。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましい。湿式印刷方法としては凸版、オフセット及びグラビアの三大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。これらの中から液粘度やウェット厚さに応じて製膜方法を選択してよい。

【0037】半導体微粒子の分散液の粘度は半導体微粒

子の種類や分散性、使用溶媒種、界面活性剤やバインダー等の添加剤により大きく左右される。分散液が高粘度（例えば0.01～500Poise）である場合はエクストルージョン法、キャスト法又はスクリーン印刷法を用いるのが好ましい。また低粘度（例えば0.1Poise以下）である場合は、均一な膜を形成するためにはスライドホッパー法、ワイヤーバー法又はスピニング法を用いるのが好ましい。なお、塗布量がある程度多い場合は低粘度であってもエクストルージョン法による塗布が可能である。このように分散液の粘度、塗布量、支持体、塗布速度等に応じて適宜製膜方法を選択すればよい。

【0038】半導体微粒子層は単層に限定されず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子（或いは異なるバインダー、添加剤等）を含有する層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が足りない場合にも多層塗布は有効である。多層塗布にはエクストルージョン法及びスライドホッパー法が適している。多層塗布する場合は同時に多層を塗布してもよいし、数回から十数回、順次重ね塗りしてもよい。順次重ね塗りする際にはスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0039】一般に半導体微粒子層の厚さ（光電変換素子の感光層の厚さと同じ）が厚くなるほど、単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。従って半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1～100 $\mu\text{m}$ である。本発明の光電変換素子を太陽電池に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは好ましくは1～30 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは2～25 $\mu\text{m}$ である。導電性支持体1 $\text{m}^2$ 当たりの半導体微粒子の塗布量は、好ましくは0.5～400g、より好ましくは5～100gである。

【0040】半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後、半導体微粒子同士を電子的に接触させるとともに塗膜強度や導電性支持体との密着性を向上させるために、加熱処理するのが好ましい。加熱処理における加熱温度は好ましくは40～700 $^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは100～600 $^{\circ}\text{C}$ である。また加熱時間は10分～10時間程度である。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い基板を用いる場合、高温処理は基板の劣化を招くため好ましくない。またコストの観点からもできる限り低温で加熱処理を行うのが好ましい。5nm以下の小さい半導体微粒子や鉍酸等の存在下で加熱処理を行うと、加熱温度の低温化が可能となる。

【0041】加熱処理後、半導体微粒子の表面積を増大させたり、半導体微粒子近傍の純度を高め色素から半導体微粒子への電子注入効率を高める目的で、米国特許5084365号に記載されているような四塩化チタン水溶液等を用いた化学メッキ処理や三塩化チタン水溶液等を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0042】半導体微粒子層は、多くの色素を吸着する

ことができるように大きい表面積を有することが好ましい。半導体微粒子層を導電性支持体上に塗布した状態での表面積は投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、100倍以上であるのがより好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

#### 【0043】(D)処理

本発明では、感光層に用いる半導体微粒子を金属化合物の溶液で処理してもよい。金属化合物としては、例えばスカンジウム、イットリウム、ランタノイド、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、ガリウム、インジウム、ゲルマニウム及びスズからなる群から選ばれる金属のアルコキシド又はハロゲン化物等が使用できる。金属化合物の溶液（処理液）は通常、水溶液又はアルコール溶液である。なお、「処理」とは、半導体微粒子に色素を吸着させる前に、該半導体微粒子と上記処理液をある時間接触させる操作を意味する。接触後に半導体微粒子に上記金属化合物が吸着していても吸着していなくてもよい。処理は上記半導体微粒子層を形成した後に行うのが好ましい。

【0044】処理の具体的方法としては、半導体微粒子を該処理液に浸漬する方法（浸漬法）が好ましい例として挙げられる。また、処理液をスプレー状に一定時間吹き付ける方法（スプレー法）も適用できる。浸漬法を行う際の処理液の温度（浸漬温度）は特に限定されないが、典型的には-10～70 $^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは0 $^{\circ}\text{C}$ ～40 $^{\circ}\text{C}$ である。処理時間も特に限定されず、典型的には1分～24時間であり、好ましくは30分～15時間である。浸漬の後、半導体微粒子を蒸留水等の溶媒で洗浄してもよい。また、浸漬処理によって半導体微粒子に付着した物質の結合を強めるために焼成してもよい。焼成の条件は、上述した加熱処理の条件と同様に設定すればよい。

#### 【0045】(E)色素

光電変換素子の感光層に用いる増感色素は、可視域や近赤外域に吸収特性を有し半導体を増感し得るものであれば特に限定されないが、金属錯体色素、メチン色素、ポルフィリン系色素及びフタロシアニン系色素が好ましく使用でき、中でも金属錯体色素が特に好ましい。フタロシアニン、ナフタロシアニン、金属フタロシアニン、金属ナフタロシアニン、テトラフェニルポルフィリンやテトラアザポルフィリン等のポルフィリン類、金属ポルフィリン、それらの誘導体等も用いることができる。色素レーザー用に用いられる色素類も本発明において使用できる。また、光電変換の波長域をできるだけ広くし、且つ変換効率を上げるために、二種類以上の色素を併用することができる。この場合、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように併用する色素とその割合を選ぶことができる。

【0046】色素は半導体微粒子の表面に対して吸着能力の有る適当な結合基（inter locking group）を有するのが好ましい。好ましい結合基の例としては、-COOH

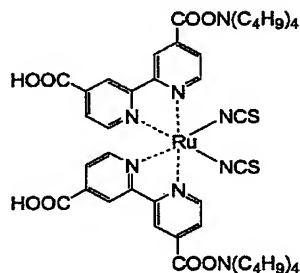
基、-OH基、-SO<sub>2</sub>H基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基及び-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基のような酸性基、並びにオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及びα-ケトエノレートのようなπ伝導性を有するキレート化基が挙げられる。中でも-COOH基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基及び-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基が特に好ましい。これらの結合基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。以下、感光層に用いる好ましい増感色素を具体的に説明する。

#### 【0047】(a)金属錯体色素

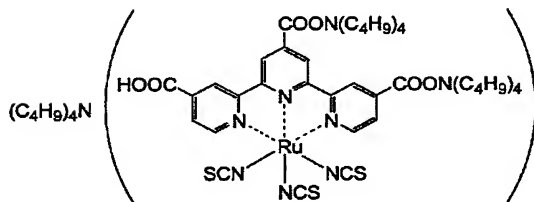
本発明で用いる金属錯体色素の金属原子はルテニウムRuであるのが好ましい。ルテニウム錯体色素の例としては、米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、W098/50393号、特開2000-26487号等に記載のものが挙げられる。また、好ましい金属錯体色素の具体例としては、特開2001-320068号の段落番号0051～0057に記載のものが挙げられる。最も典型的な金属錯体色素としては、下記D-1及びD-2が挙げられる。

#### 【0048】

##### 【化3】 D-1



D-2



#### 【0049】(b)メチン色素

好ましいメチン色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、スクワリリウム色素等のポリメチン色素である。好ましいポリメチン色素の例としては、特開平11-35836号、同11-158395号、同11-163378号、同11-214730号、同11-214731号、欧州特許892411号及び同911841号に記載の色素が挙げられる。これらのポリメチン色素の合成法については、エフ・エム・ハーマー (F. M. Hamer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイ

ズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds - Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社、ニューヨーク、ロンドン (1964年刊)、デー・エム・スターマー (D. M. Sturmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー (Heterocyclic Compounds - Special Topics in Heterocyclic Chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社、ニューヨーク、ロンドン (1977年刊)、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」、2nd. Ed., vol. IV, part B, 第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク (Elsevier Science Publishing Company Inc.) 社、ニューヨーク (1977刊)、英国特許第1,077,611号、Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 第40巻、第3号、253～258頁、Dyes and Pigments, 第21巻、227～234頁、これらの引用文献等に記載されている。

#### 【0050】(F)半導体微粒子への色素の吸着

本発明では、上述したスルホンイミド基を有するアニオン性化合物の存在下で半導体微粒子に色素を吸着させることによって、色素分子の吸着液内及び半導体微粒子表面での凝集が原因となる励起エネルギーの散逸を抑制し、色素増感効率の低下を抑制して光電変換素子の光エネルギー変換効率を改善することができる。

【0051】半導体微粒子に色素を吸着させる際には、色素の溶液中によく乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬する方法、又は色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の方法の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が利用可能である。浸漬法を用いる場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。後者の方法の場合、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等が利用できる。本発明においては、アニオン性化合物を含む色素吸着液を用いて上述の方法によって接触させ、色素を吸着させるのが好ましい。また、インクジェット法等によって色素を画像状に塗布し、この画像そのものを光電変換素子とすることもできる。

【0052】アニオン性化合物を色素吸着液に添加する場合、該アニオン性化合物の色素に対するモル比は1～1000当量とするのが好ましく、10～100当量とするのがより好ましい。また、アニオン性化合物を色素とともに半導体微粒子上に吸着させてもよく、この場合、アニオン性化合物の吸着量は色素の吸着量に対して0.1～100当量 (モル比) とするのが好ましい。

【0053】色素の溶液 (吸着液) に用いる溶媒は、好



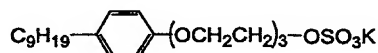
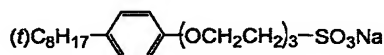
ましくはアルコール類（メタノール、エタノール、*t*-ブタノール、ベンジルアルコール等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、ジメチルスルホキシド、アミド類（*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセタミド等）、*N*-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、炭酸エステル類（炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、ケトン類（アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等）、炭化水素（ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等）又はこれらの混合溶媒である。

【0054】色素の吸着量は、半導体微粒子層の単位面積（1<sup>m2</sup>）当たり0.01～100mmolとするのが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1g当たり0.01～1mmolであるのが好ましい。このような色素の吸着量とすることにより半導体微粒子の増感効果が十分に得られる。色素の吸着量が少なすぎると増感効果が不十分となり、色素の吸着量が多すぎると半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果が低減する。色素の吸着量を増やすためには、吸着前に半導体微粒子を加熱処理するのが好ましい。半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるために、加熱処理後には常温に戻さずに半導体微粒子層の温度が60～150℃の間で素早く色素の吸着を行うのが好ましい。

【0055】色素間の凝集等の相互作用を低減するために、界面活性剤としての性質を持つ無色の化合物を色素吸着液に添加し、半導体微粒子に共吸着させてよい。このような無色の化合物の例としては、カルボキシル基やスルホ基を有するステロイド化合物（コール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、タウロデオキシコール酸等）や、下記のようなスルホン酸塩類等が挙げられる。

【0056】

【化4】



【0057】未吸着の色素は、吸着工程後、速やかに洗浄により除去するのが好ましい。洗浄は湿式洗浄槽中でアセトニトリル、アルコール系溶剤のような有機溶媒等を用いて行うのが好ましい。

【0058】色素を吸着した後、アミン類、4級アンモニウム塩、少なくとも1つのウレイド基を有するウレイ

ド化合物、少なくとも1つのシリル基を有するシリル化合物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類の例としてはピリジン、4-*t*-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。好ましい4級アンモニウム塩の例としてはテトラブチルアンモニウムヨード、テトラヘキシルアンモニウムヨード等が挙げられる。これらは有機溶媒に溶解して用いてもよく、液体の場合はそのまま用いてもよい。

【0059】[2]光電変換素子

本発明の光電変換素子は、上記本発明の色素吸着半導体微粒子を感光層に含む。本発明の光電変換素子は好ましくは図1に示すように導電層10、感光層20、電荷輸送層30及び対極導電層40をこの順に積層してなり、感光層20を色素22によって増感した半導体微粒子21とこの半導体微粒子21の間の空隙に浸透した電荷輸送材料23とから構成する。感光層20中の電荷輸送材料23は通常、電荷輸送層30に用いる材料と同じものである。感光層20上には上記金属酸化物層（図示せず）が形成されている。導電層10と感光層20の間には下塗り層60を設けてもよい。また、光電変換素子に強度を付与するために、導電層10及び／又は対極導電層40の下地として基板50を設けてもよい。本発明では、導電層10及び任意で設ける基板50からなる層を「導電性支持体」、対極導電層40及び任意で設ける基板50からなる層を「対極」と呼ぶ。なお、図1中の導電層10、対極導電層40、基板50はそれぞれ透明導電層10a、透明対極導電層40a、透明基板50aであってもよい。このような光電変換素子のうち、電気的工作（発電）をさせるために外部負荷に接続したものが光電池であり、光学的情報のセンシングを目的に作られたものが光センサーである。光電池の中で、電荷輸送材料が主としてイオン輸送材料からなるものを光電気化学電池と呼び、また太陽光による発電を主目的とするものを太陽電池と呼ぶ。

【0060】図1に示す光電変換素子において、色素22により増感した半導体微粒子21を含む感光層20に入射した光は色素22等を励起し、励起された色素22等中の高エネルギーの電子は半導体微粒子21の伝導帯に渡され、更に拡散して導電層10に到達する。このとき色素22は酸化体となっている。光電池においては、導電層10中の電子が外部回路で仕事をしながら対極導電層40及び電荷輸送層30を経て色素22の酸化体に戻り、色素22が再生する。感光層20は負極として働き、対極導電層40は正極として働く。それぞれの層の境界（例えば導電層10と感光層20との境界、感光層20と電荷輸送層30との境界、電荷輸送層30と対極導電層40との境界等）では、各層の構成成分同士が相互に拡散混合していてもよい。以下各層について詳細に説明する。

【0061】(A)導電性支持体

導電性支持体は(1)導電層の単層又は(2)導電層及び基板

の2層からなる。(1)の場合、導電層の材料としては、導電層の強度や密封性を十分に保つことができ、且つ導電性を有するもの(例えば白金、金、銀、銅、亜鉛、チタン、アルミニウム、これらを含む合金のような金属材料等)を用いることができる。(2)の場合、感光層側に導電剤からなる導電層を有する基板を導電性支持体として使用することができる。好ましい導電剤の例としては金属(白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等)、炭素及び導電性金属酸化物(インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等)が挙げられる。導電層の厚さは好ましくは0.02~10  $\mu\text{m}$ 程度である。

【0062】導電性支持体の表面抵抗は低い程好ましい。この表面抵抗は好ましくは100  $\Omega/\square$ 以下であり、より好ましくは40  $\Omega/\square$ 以下である。表面抵抗の下限には特に制限はないが、通常0.1  $\Omega/\square$ 程度である。

【0063】導電性支持体側から光を照射する場合には、導電性支持体は実質的に透明であるのが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味する。導電性支持体の光透過率は好ましくは50%以上、特に好ましくは70%以上である。

【0064】透明導電性支持体としては、ガラス、プラスチック等からなる透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布、蒸着等により形成したものが好ましく使用できる。透明導電層をなす好ましい材料の例としてはフッ素をドーピングした二酸化スズ等が挙げられる。透明基板としては、コストと強度の点で有利なソーダ石灰フロートガラスからなるガラス基板、低コストでフレキシブルな光電変換素子を得るために有用な透明ポリマーフィルム等が使用できる。透明ポリマーフィルムをなす材料の例としては、テトラアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、シンジオタクチックポリスチレン(SPS)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAr)、ポリスルフォン(PSF)、ポリエステルスルフォン(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ樹脂等が挙げられる。十分な透明性を確保するためには、上記導電性金属酸化物の塗布量はガラス又はプラスチックの基板1  $\text{m}^2$ 当たり0.01~100gとするのが好ましい。

【0065】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを集電体として用いることができる。金属リードは白金、金、ニッケル、チタン、アルミニウム、銅、銀等の金属からなるのが好ましく、アルミニウム又は銀からなるのが特に好ましい。透明基板上に金属リードを蒸着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドーピングした酸化スズ、ITO膜等からなる透明導電層を設けるのが好ましい。また、透明導電層を透明基板に設けた後、透明導電層上に金属リードを設置することも好まし

い。金属リード設置による入射光量の低下は、好ましくは10%以内、より好ましくは1~5%とする。

#### 【0066】(B)感光層

感光層において半導体微粒子は感光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行い電子と正孔を生ずる。色素増感した半導体微粒子では光吸収及びこれによる電子及び正孔の発生は主として色素において起こり、半導体微粒子はこの電子又は正孔を受け取り、伝達する役割を担う。本発明で用いる半導体は、光励起下で伝導体電子がキャリアーとなり、アノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。本発明の光電変換素子は、上記本発明の色素吸着半導体微粒子を感光層に含有する。

#### 【0067】(C)電荷輸送層

電荷輸送層は、色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する。本発明で用いる電荷輸送材料は、(i)イオンが関わる電荷輸送材料であっても、(ii)固体中のキャリアー移動が関わる電荷輸送材料であってもよい。(i)イオンが関わる電荷輸送材料としては、酸化還元対イオンを含有する溶融塩電解質組成物、酸化還元対のイオンが溶解した溶液(電解液)、酸化還元対の溶液をポリマーマトリックスのゲルに含浸したいわゆるゲル電解質組成物、固体電解質組成物等が挙げられ、(ii)固体中のキャリアー移動が関わる電荷輸送材料としては、電子輸送材料や正孔(ホール)輸送材料等が挙げられる。これらの電荷輸送材料は複数併用してもよい。本発明では、電荷輸送層に溶融塩電解質組成物を用いるのが好ましく、イミダゾリウム塩を主体とし揮発性成分を含まない室温溶融塩電解質組成物を用いるのが特に好ましい。

#### 【0068】(1)溶融塩電解質組成物

溶融塩電解質組成物は溶融塩を含む。溶融塩電解質組成物は常温で液体であるのが好ましい。主成分である溶融塩は室温において液状であるか、又は低融点の電解質であり、その一般的な例としてはW095/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁(1997年)等に記載のピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等が挙げられる。溶融塩の融点は50℃以下であるのが好ましく、25℃以下であるのが特に好ましい。溶融塩の具体例は特開2001-320068号の段落番号0066~0082に詳しく記載されている。

【0069】溶融塩は単独で使用しても2種以上混合して使用してもよい。また、LiI、NaI、KI、LiBF<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>COOLi、CF<sub>3</sub>COONa、LiSCN、NaSCN等のアルカリ金属塩を併用することもできる。アルカリ金属塩の添加量は、組成物全体に対して2質量%以下であるのが好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。また、溶融塩電解質組成物に含まれるアニオンの50モル%以上がヨウ化物イオンであることが好ましい。

【0070】通常、溶融塩電解質組成物はヨウ素を含有する。ヨウ素の含有量は、溶融塩電解質組成物全体に対

して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.5~5質量%であるのがより好ましい。

【0071】 熔融塩電解質組成物の揮発性は低いことが好ましく、溶媒を含まないことが好ましい。溶媒を添加する場合でも、溶媒の添加量は熔融塩電解質組成物全体に対して30質量%以下に留めることが好ましい。熔融塩電解質組成物は後述のようにゲル化して使用してもよい。

#### 【0072】 (2) 電解液

電解液は電解質、溶媒及び添加物から構成されることが好ましい。電解液に用いる電解質の例としては、 $I_2$ とヨウ化物 ( $LiI$ 、 $NaI$ 、 $KI$ 、 $CsI$ 、 $CaI_2$ 等の金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨウダイド、ピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイド等の4級アンモニウム化合物ヨウ素塩等) の組み合わせ、 $Br_2$ と臭化物 ( $LiBr$ 、 $NaBr$ 、 $KBr$ 、 $CsBr$ 、 $CaBr_2$ 等の金属臭化物、テトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイド等の4級アンモニウム化合物臭素塩等) の組み合わせ、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセナーフェリシニウムイオン等の金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィド等のイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノン-キノン等が挙げられる。中でも、 $I_2$ と $LiI$ 又はピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイド等の4級アンモニウム化合物ヨウ素塩を組み合わせた電解質が好ましい。電解質は混合して用いてもよい。

【0073】 電解液中の電解質濃度は好ましくは0.1~10Mであり、より好ましくは0.2~4Mである。また、電解液にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01~0.5Mである。

【0074】 電解液に使用する溶媒は、粘度が低くイオン移動度を向上したり、若しくは誘電率が高く有効キャリアー濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒の例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化

合物、ジメチルスルホキシド、スルフォラン等の非プロトン極性物質、水等が挙げられる。これらの溶媒は混合して用いることもできる。

【0075】 また、*J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (12) 3157-3171 (1997)に記載されているようなtert-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物を前述の熔融塩電解質組成物や電解液に添加することが好ましい。塩基性化合物を電解液に添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05~2Mである。熔融塩電解質組成物に添加する場合、塩基性化合物はイオン性基を有することが好ましい。熔融塩電解質組成物全体に対する塩基性化合物の質量比は好ましくは1~40質量%であり、より好ましくは5~30質量%である。

#### 【0076】 (3) ゲル電解質組成物

本発明では、ポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法により、前述の熔融塩電解質組成物や電解液をゲル化(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化する場合、"Polymer Electrolyte Reviews-1及び2" (*J. R. MacCallum*と*C. A. Vincent*の共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル及びポリフッ化ビニリデンが好ましく使用できる。オイルゲル化剤添加によりゲル化する場合は工業科学雑誌 (*J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec.*), 46, 779 (1943)、*J. Am. Chem. Soc.*, 111, 5542 (1989)、*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 390、*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35, 1949 (1996)、*Chem. Lett.*, 1996, 885、及び*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1997, 545に記載されている化合物を使用することができるが、アミド構造を有する化合物を使用するのが好ましい。電解液をゲル化した例は特開平11-185863号に、熔融塩電解質をゲル化した例は特開2000-58140号にも記載されており、これらも本発明に適用できる。

【0077】 また、ポリマーの架橋反応によりゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマー及び架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、アミノ基、含窒素複素環(ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環等)であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬(ハロゲン化アルキル類、ハロゲン化アラルキル類、スルホン酸エステル類、酸無水物、酸クロライド類、イソシアネート化合物、 $\alpha, \beta$ -不飽和スルホニル化合物、 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル化合物、 $\alpha, \beta$ -不飽和ニトリル化合物等)である。特開2000-17076号及び同2000-86724号に記載されている架橋技術も適用できる。

#### 【0078】 (4) 正孔輸送材料

本発明では、熔融塩等のイオン伝導性電解質のかわり

に、有機固体正孔輸送材料、無機固体正孔輸送材料、或いはこの両者を組み合わせた材料を使用することができる。

#### 【0079】(a)有機正孔輸送材料

本発明において好ましく使用できる有機正孔輸送材料の例としては、J. Hagen, et al., Synthetic Metal, 89, 215-220 (1997)、Nature, Vol.395, 8 Oct., p583-585 (1998)、W097/10617、特開昭59-194393号、特開平5-234681号、米国特許第4,923,774号、特開平4-308688号、米国特許第4,764,625号、特開平3-269084号、同4-129271号、同4-175395号、同4-264189号、同4-290851号、同4-364153号、同5-25473号、同5-239455号、同5-320634号、同6-1972号、同7-138562号、同7-252474号、同11-144773号等に記載の芳香族アミン類、特開平11-149821号、同11-148067号、同11-176489号等に記載のトリフェニレン誘導体類等が挙げられる。また、Adv. Mater., 9, No.7, p557 (1997)、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, No.3, p303-307 (1995)、JACS, Vol.120, No.4, p664-672 (1998)等に記載のオリゴチオフェン化合物、K. Murakoshi, et al., Chem. Lett. p471 (1997)に記載のポリピロール、“Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 1,2,3,4” (NALWA著、WILEY出版)に記載のポリアセチレン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレン)及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリトルイジン及びその誘導体等の導電性高分子も好ましく使用することができる。

【0080】Nature, Vol.395, 8 Oct., p583-585 (1998)に記載されているように、ドーパントレベルをコントロールするためにトリス(4-ブロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネートのようなカチオンラジカルを含有する化合物を正孔輸送材料に添加してもよい。また、酸化半導体表面のポテンシャル制御(空間電荷層の補償)を行うために $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ のような塩を添加してもよい。

#### 【0081】(b)無機正孔輸送材料

無機正孔輸送材料としてはp型無機化合物半導体を用いることができ、そのバンドギャップは好ましくは2eV以上、より好ましくは2.5eV以上である。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは、色素の正孔を還元するためには色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によってp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なるが、一般に好ましくは4.5~5.5eV、より好ましくは4.7~5.3eVである。好ましいp型無機化合物半導体は1価の銅を含む化合物半導体であり、その例としてはCuI、CuSCN、CuInSe<sub>2</sub>、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>、CuGaSe<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>O、CuS、CuGaS<sub>2</sub>、CuInS<sub>2</sub>、CuAlSe<sub>2</sub>等が挙げられる。中でも、CuI及びCuSCNが好ましく、CuIが最も好ましい。

他のp型無機化合物半導体の例としては、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が挙げられる。

#### 【0082】(5)電荷輸送層の形成

電荷輸送層は2通りの方法のいずれかにより形成できる。1つは感光層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間に液状の電荷輸送層を挟み込む方法である。もう1つは感光層上に直接電荷輸送層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

【0083】前者の方法の場合、電荷輸送層を挟み込む際には、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセス又は常圧より低い圧力にして間隙の気相を液相に置換する真空プロセスを利用できる。

【0084】後者の方法において、湿式の電荷輸送層を用いる場合は、通常未乾燥のまま対極を付与しエッジ部の液漏洩防止措置を施す。またゲル電解質組成物を用いる場合には、これを湿式で塗布した後で重合等の方法により固体化してよい。固体化は対極を付与する前に行っても後に行ってもよい。電解液、湿式有機正孔輸送材料、ゲル電解質組成物等からなる電荷輸送層を形成する場合は、前述の半導体微粒子層の形成方法と同様の方法を利用できる。

【0085】固体電解質組成物や固体正孔輸送材料を用いる場合には、真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷輸送層を形成し、その後対極を付与することもできる。有機正孔輸送材料は真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等により電極内部に導入することができる。無機固体化合物はキャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解析出法、無電解メッキ法等により電極内部に導入することができる。

#### 【0086】(D)対極

対極は前述の導電性支持体と同様に、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板から構成されていてもよい。対極導電層に用いる導電剤の例としては、金属(白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、インジウム等)、炭素、導電性金属酸化物(インジウムスズ複合酸化物、フッ素ドーパ酸化スズ等)等が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム及びマグネシウムが好ましい。対極に用いる基板は、好ましくはガラス基板又はプラスチック基板であり、これに上記の導電剤を塗布又は蒸着して用いることができる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、好ましくは3nm~10μmである。対極導電層の表面抵抗は低い程よく、好ましくは50Ω/□以下、より好ましくは20Ω/□以下である。

【0087】導電性支持体と対極のいずれか一方又は両方から光を照射してよいので、感光層に光が到達するためには、導電性支持体と対極の少なくとも一方が実質的に透明であればよい。発電効率の向上の観点からは導電性支持体を透明にして光を導電性支持体側から入射させ

るのが好ましい。この場合、対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このような性質を得るためには、対極として金属又は導電性酸化物を蒸着したガラス又はプラスチック、或いは金属薄膜を使用してよい。

【0088】対極は電荷輸送層上に直接導電剤を塗布、メッキ又は蒸着（PVD、CVD）するか、導電層を有する基板の導電層側を貼り付けて設置すればよい。導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には、対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。金属リードの好ましい態様は導電性支持体の場合と同じである。

#### 【0089】(E)その他の層

対極と導電性支持体の短絡を防止するため、導電性支持体と感光層の間には緻密な半導体の薄膜層を下塗り層として予め塗設しておくことが好ましい。この下塗り層により短絡を防止する方法は、電荷輸送層に電子輸送材料や正孔輸送材料を用いる場合は特に有効である。下塗り層は好ましくは $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $ZnO$ 又は $Nb_2O_5$ からなり、さらに好ましくは $TiO_2$ からなる。下塗り層は、例えばElectrochim. Acta, 40, 643-652 (1995)に

記載のスプレーパイロリシス法や、スパッタ法等により塗設することができる。下塗り層の膜厚は好ましくは5～1000nmであり、より好ましくは10～500nmである。

【0090】また、導電性支持体と対極の一方又は両方の外側表面、導電層と基板の間又は基板の中間に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けてもよい。これらの機能性層の形成方法は、その材質に応じて塗布法、蒸着法、貼り付け法等から適宜選択できる。

#### 【0091】(F)光電変換素子の内部構造の具体例

上述のように、光電変換素子の内部構造は目的に合わせ様々な形態が可能である。大きく2つに分ければ、両面から光の入射が可能な構造と、片面からのみ可能な構造が可能である。本発明の光電変換素子の好ましい内部構造の例を、前述の図1及び図2～図9に示す。

【0092】図2に示す構造は、透明導電層10aと透明対極導電層40aとの間に、感光層20と電荷輸送層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造となっている。図3に示す構造は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、その上に透明導電層10aを設け、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30及び対極導電層40をこの順で設け、更に支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造となっている。図4に示す構造は、支持基板50上に導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、更に電荷輸送層30と透明対極導電層40aとを設け、一部に金属リード11を設けた透明基板50aを金属リード11側を内側にして配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図5に示す構造は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、更に透明導電層10a（又は40a）を設けたもの1組の間に下塗り層60、感光層20及び電荷輸送層30を介在させたもの

であり、両面から光が入射する構造である。図6に示す構造は、透明基板50a上に透明導電層10a、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30及び対極導電層40を設け、この上に支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造である。図7に示す構造は、支持基板50上に導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、更に電荷輸送層30及び透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図8に示す構造は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、更に電荷輸送層30及び透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、両面から光が入射する構造となっている。図9に示す構造は、支持基板50上に導電層10を設け、下塗り層60を介して感光層20を設け、更に固体の電荷輸送層30を設け、この上に一部対極導電層40又は金属リード11を有するものであり、対極側から光が入射する構造となっている。

#### 【0093】[3]光電池

本発明の光電池は、上記本発明の光電変換素子に外部負荷で仕事をさせるようにしたものである。光電池のうち、電荷輸送材料が主としてイオン輸送材料からなる場合を特に光電気化学電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合を太陽電池と呼ぶ。

【0094】光電池の側面は、構成物の劣化や内容物の揮散を防止するためにポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体及び対極にリードを介して接続する外部回路自体は公知のものでよい。

【0095】本発明の光電変換素子を太陽電池に適用する場合も、そのセル内部の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じである。また、本発明の光電変換素子を用いた色素増感型太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとりうる。太陽電池モジュールは、一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とすることも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造、アモルファスシリコン太陽電池等で用いられる基板一体型モジュール構造等が知られており、本発明の光電変換素子を用いた色素増感型太陽電池も使用目的や使用場所及び環境により、適宜モジュール構造を選択できる。具体的には、特願平11-8457号、特開2000-268892号等に記載の構造や態様とすることが好ましい。

#### 【0096】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

#### 【0097】1. 二酸化チタン粒子塗布液の作製

オートクレーブ温度を230℃にしたこと以外はバルベらのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティ、第80巻、3157頁に記載の方法と同様の方法で、二酸化チタン濃度が11質量%の二酸化チタン粒子分散物を得た。この分散物中の二酸化チタン粒子の平均粒径は約10nmであった。この分散物に二酸化チタンに対して20質量%のポリエチレングリコール（分子量20000、和光純薬製）を添加し、混合して二酸化チタン粒子塗布液を得た。

#### 【0098】2. 二酸化チタン電極の作製

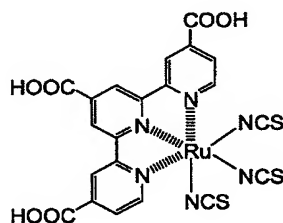
フッ素をドーブした酸化スズをコーティングした透明導電性ガラス（日本板硝子製、表面抵抗：約10Ω/cm<sup>2</sup>）の導電面側に上記二酸化チタン粒子塗布液をドクターブレードで120μmのウェット厚みで塗布し、25℃で30分間乾燥した後、電気炉（ヤマト科学製「マッフル炉FP-32型」）を用いて450℃で30分間加熱処理して二酸化チタン層を形成し、二酸化チタン電極を得た。透明導電性ガラスの単位面積あたりの二酸化チタン塗布量は16.5g/m<sup>2</sup>であり、二酸化チタン層の膜厚は約11.5μmであった。

#### 【0099】3. 色素の吸着

上記二酸化チタン電極を10mm×12mmの大きさに切断した。ただし、二酸化チタン層の大きさは10mm×10mmとした。これを下記色素1及びアニオン性化合物S-1を含有する色素吸着液に3時間浸漬した。浸漬は振とう機で振とうしながら行った。色素吸着液の温度は45℃とし、色素吸着液の溶媒としてはエタノール、2-メチル-2-プロパノール及びアセトニトリルの混合溶媒（エタノール：2-メチル-2-プロパノール：アセトニトリル＝1：1：2（体積比））を用いた。浸漬後、エタノール及びアセトニトリルで順次洗浄し、暗所・窒素気流下で乾燥して色素吸着二酸化チタン電極E-4を得た。また、アニオン性化合物を下記表1に示すように変えたこと以外は電極E-4の作製と同様にして、電極E-1～E-3及びE-5～E-15をそれぞれ作製した。

#### 【0100】

##### 【化5】



色素1

#### 【0101】

##### 【表1】

電極	アニオン性化合物	
E-1	なし	比較例
E-2	ケノデオキシコール酸ナトリウム	比較例
E-3	ベンゼンスルホン酸リチウム	比較例
E-4	S-1	本発明
E-5	S-2	本発明
E-6	S-3	本発明
E-7	S-4	本発明
E-8	S-5	本発明
E-9	S-6	本発明
E-10	S-7	本発明
E-11	S-11	本発明
E-12	S-13	本発明
E-13	S-16	本発明
E-14	S-17	本発明
E-15	S-18	本発明

#### 【0102】4. 光電変換素子の作製

上記電極E-1を15mm×20mmの白金蒸着ガラスと重ね合わせた。次に、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解液（ヨウ化1,3-ジメチルイミダゾリウム（0.6mol/l）、ヨウ化リチウム（0.1mol/l）及びヨウ素（0.05mol/l）のアセトニトリル溶液）をしみこませ、比較用の光電変換素子C-1を作製した。この光電変換素子は、図10に示すような、導電性ガラス1（ガラス2上に導電層3を設けたもの）、色素吸着二酸化チタン層4、電荷輸送層5、白金層6及びガラス7が順に積層された構造を有する。電極E-1に換えて下記表2に示す電極を用いたこと以外は光電変換素子C-1の作製と同様にして、比較用の光電変換素子C-2及びC-3、並びに本発明の光電変換素子C-4～C-15をそれぞれ作製した。

#### 【0103】5. 光電変換効率の評価

500Wのキセノンランプ（ウシオ製）の光を分光フィルター（Oriental社製「AM1.5」）を通すことにより模擬太陽光を発生させた。この模擬太陽光の強度は垂直面において100mW/cm<sup>2</sup>であった。各光電変換素子C-1～C-15の導電性ガラスの端部に銀ペーストを塗布して負極とし、この負極と白金蒸着ガラス（正極）を電流電圧測定装置（ケースレーSMU238型）に接続した。各光電変換素子に模擬太陽光を垂直に照射しながら電流電圧特性を測定し、光電変換効率を求めた。表2に各光電変換素子の変換効率を示す。

#### 【0104】

##### 【表2】



光電変換素子	電極	変換効率 (%)	
C-1	E-1	6.0	比較例
C-2	E-2	4.4	比較例
C-3	E-3	5.6	比較例
C-4	E-4	7.4	本発明
C-5	E-5	7.5	本発明
C-6	E-6	7.6	本発明
C-7	E-7	7.5	本発明
C-8	E-8	7.4	本発明
C-9	E-9	7.3	本発明
C-10	E-10	7.2	本発明
C-11	E-11	7.0	本発明
C-12	E-12	7.4	本発明
C-13	E-13	7.6	本発明
C-14	E-14	7.6	本発明
C-15	E-15	7.5	本発明

【0105】表2に示した通り、比較例の光電変換素子C-1～C-3と比較して、本発明の光電変換素子C-4～C-15は優れた変換効率を示した。

#### 【0106】

【発明の効果】以上詳述したように、スルホンイミド基を有するアニオン性化合物の存在下で半導体微粒子に色素を吸着させることによって、優れた変換効率を示す色素増感光電変換素子及び光電池が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

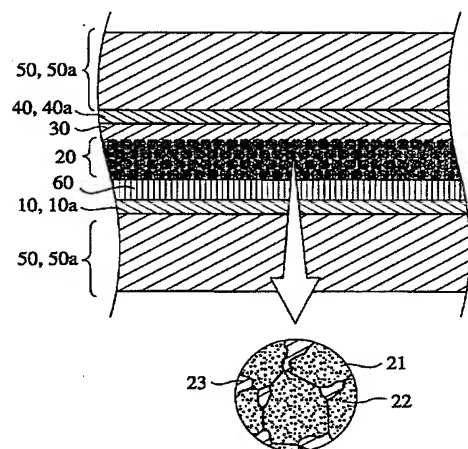
【図2】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図3】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

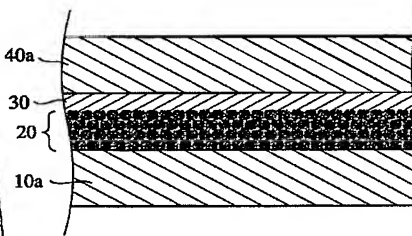
【図4】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図5】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

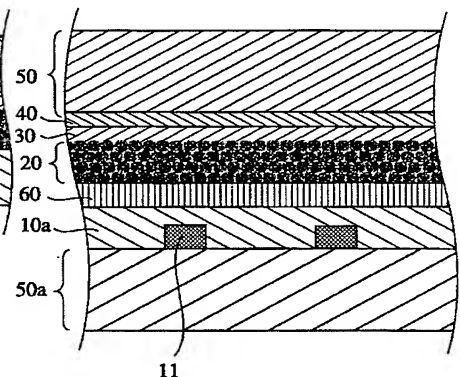
【図1】



【図2】



【図3】



【図6】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図7】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図8】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図9】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図10】 実施例で作製した光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

#### 【符号の説明】

10・・・導電層

10a・・・透明導電層

11・・・金属リード

20・・・感光層

21・・・半導体微粒子

22・・・色素

23・・・電荷輸送材料

30・・・電荷輸送層

40・・・対極導電層

40a・・・透明対極導電層

50・・・基板

50a・・・透明基板

60・・・下塗り層

1・・・導電性ガラス

2・・・ガラス

3・・・導電層

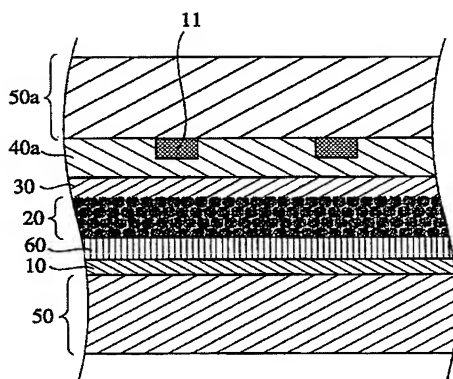
4・・・色素吸着二酸化チタン層

5・・・電荷輸送層

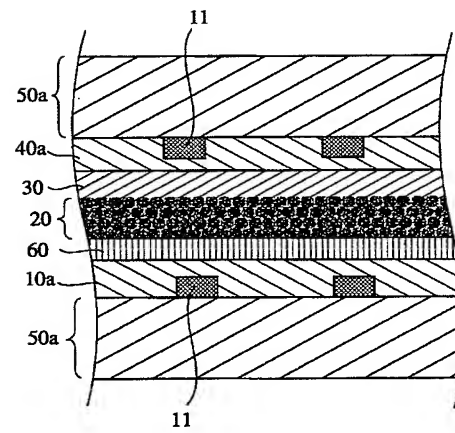
6・・・白金層

7・・・ガラス

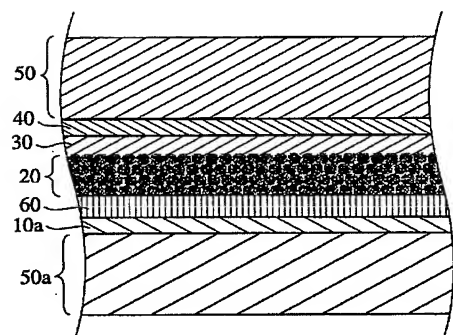
【図 4】



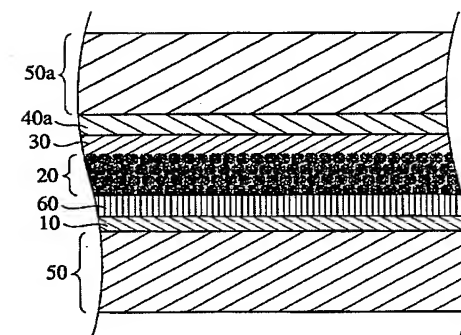
【図 5】



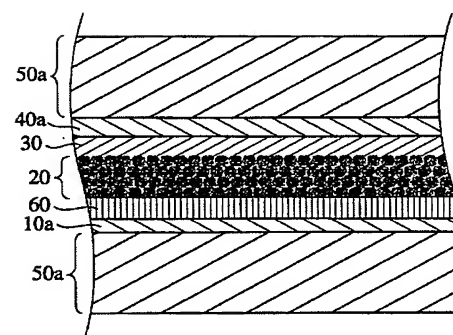
【図 6】



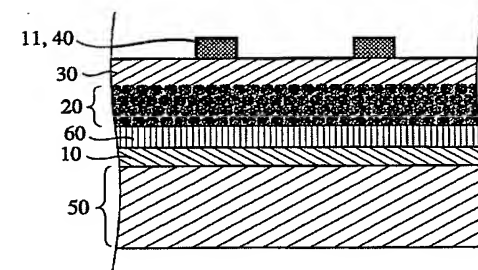
【図 7】



【図 8】



【図 9】





【図 10】

